

MANUFACTURE OF HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTING WIRE ROD

Publication number: JP7282659 (A)

Publication date: 1995-10-27

Inventor(s): KAMIYAMA MUNETSUGU; SATO KENICHI

Applicant(s): SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES; JAPAN RES DEV CORP

Classification:

- international: C01G1/00; C01G29/00; H01B12/04; H01B13/00; H01L39/24;
C01G1/00; C01G29/00; H01B12/04; H01B13/00; H01L39/24;
(IPC1-7): H01B13/00; C01G1/00; C01G29/00; H01B12/04

- European: H01L39/24J10

Application number: JP19940069183 19940407

Priority number(s): JP19940069183 19940407

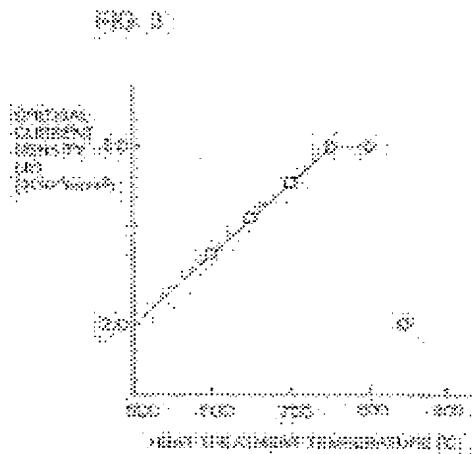
Also published as:

- EP0676817 (A1)
- EP0676817 (B1)
- EP0676817 (B2)
- DE69504557 (T2)
- DE69504557 (T3)

Abstract of JP 7282659 (A)

PURPOSE: To manufacture an oxide high temperature superconducting wire rod more improving critical current density.

CONSTITUTION: Inside a metal sheath is charged with material powder of a Bi oxide superconductor, and plasticizing work is applied thereto, so as to obtain a tape wire. Heat treatment is applied to the obtained tape wire at a temperature in a degree of not forming a sintered body of the oxide superconductor. Thereafter to the wire applying the heat treatment, a sintering process is applied. By the heat treatment before the sintering process, critical current density higher than in the case of not applying this heat treatment can be brought in the finally obtained superconducting wire.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

1981380

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-282659

(43)公開日 平成7年(1995)10月27日

(51) Int.Cl.
 H 01 B 13/00
 C 01 G 1/00
 29/00
 H 01 B 12/04

識別記号 565 D
 庁内整理番号 S
 ZAA
 ZAA

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-69183

(22)出願日 平成6年(1994)4月7日

(71)出願人 000002130
 住友電気工業株式会社
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
 (71)出願人 390014535
 新技術事業団
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
 (72)発明者 上山 宗譜
 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電
 気工業株式会社大阪製作所内
 (72)発明者 佐藤 謙一
 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電
 気工業株式会社大阪製作所内
 (74)代理人 弁理士 深見 久郎 (外3名)

(54)【発明の名称】 高温超電導線材の製造方法

(57)【要約】

【目的】 臨界電流密度がより向上した酸化物高温超電導線材を製造する。

【構成】 Bi系酸化物超電導体の原料粉末を金属シース内に充填し、これに塑性加工を施してテープ線材を得る。得られたテープ線材に、酸化物超電導体の焼結体が形成されない程度の温度で熱処理を施す。その後、熱処理した線材に、焼結処理を施す。焼結処理前の熱処理によって、この熱処理を行なわない場合よりも、最終的に得られる超電導線材に高い臨界電流密度をもたらすことができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物超電導体またはその原料からなる粉末を金属シース内に充填する工程と、前記粉末が充填された金属シースに塑性加工を施して線材を得る工程と、酸化物超電導体について焼結体を形成するため、前記線材に熱処理を施す工程とを備える、高温超電導線材の製造方法において、前記塑性加工と前記焼結体を形成するための熱処理との間に、前記焼結体を形成するための温度よりも低い温度で前記線材を熱処理する工程をさらに備え、前記低い温度での熱処理により、焼結体は実質的に形成されない一方、前記低い温度での熱処理によって、この熱処理が施されない場合よりも最終的に得られる高温超電導線材の臨界電流密度が増加されることを特徴とする、高温超電導線材の製造方法。

【請求項2】 前記低い温度での熱処理は、600～800°Cの範囲の温度で行なわれる、前記焼結体を形成するための熱処理は、800°Cよりも高い温度で行なわれる、請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 前記低い温度での熱処理と、前記焼結体を形成するための熱処理との間に、冷却工程をさらに備える、請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 前記低い温度での熱処理と前記焼結のための熱処理は、それらの間に冷却工程を挟むことなく連続的に行なわれる、請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 ビスマス系酸化物超電導体の2223相を生成させることができる元素組成を有し、かつ主として2212相と非超電導相からなる原料粉末を金属シース内に充填する工程と、前記原料粉末が充電された金属シースに塑性加工を施してテープ線材を得る工程と、得られたテープ線材に、第1の温度での熱処理を施す工程と、

前記第1の温度で熱処理された線材に、前記第1の温度よりも高い第2の温度での熱処理を施す工程とを備え、前記第1の温度は、ビスマス系酸化物超電導体の2223相およびその焼結体を実質的に生成させない一方、前記第2の温度は、ビスマス系酸化物超電導体の2223相およびその焼結体を生成させ、かつ前記第1の温度での熱処理は、当該熱処理を行なわない場合よりも高い臨界電流密度を最終的に得られる高温超電導線材にもたらすものであることを特徴とする、高温超電導線材の製造方法。

【請求項6】 前記第1の温度は、600°C～800°Cの範囲の温度であり、

前記第2の温度は、800°Cより高い温度であることを特徴とする、請求項5記載の製造方法。

【請求項7】 前記第1の温度での熱処理と、前記第2の温度での熱処理との間に、冷却工程をさらに備える、

請求項5記載の製造方法。

【請求項8】 前記第1の温度での熱処理と前記第2の温度での熱処理は、それらの間に冷却工程を挟むことなく連続的に行なわれる、請求項5記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化物超電導線材の製造方法に関するものであり、特に、高い臨界電流密度を有する酸化物超電導線材の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、より高い臨界温度を示す超電導材料として、セラミックス系のもの、すなわち酸化物超電導材料が注目されている。その中で、イットリウム系は90K、ビスマス系は110K、タリウム系は120K程度の高い臨界温度を示し、それらの実用化が期待されている。

【0003】これらの酸化物超電導材料について、線材を製造するプロセスが検討されてきた。固相状態で酸化物超電導材料を線材化するプロセスは、基本的に、超電導体の原料粉末を銀等の金属シース内に充填し、これに伸線加工および圧延加工を施し、次いで超電導材料について焼結体を形成するため熱処理するステップを含む。また、このようなプロセスにおいて、焼結体を形成する熱処理のステップの後、圧延加工および焼結のための熱処理をさらに行なうことにより、より高い臨界電流密度を有する線材が得られることが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】酸化物超電導線材は、それをケーブルやマグネットに応用するため、高い臨界温度に加えて、高い臨界電流密度を有していることが必要である。また、長尺の酸化物超電導線材において、その特性、特に超電導特性が均一なことも必要である。

【0005】本発明の目的は、これらの要求を満たすべく、臨界電流密度がより向上した酸化物超電導線材を製造できる方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に従う高温超電導線材の製造方法は、酸化物超電導体またはその原料からなる粉末を金属シース内に充填する工程と、粉末が充填された金属シースに塑性加工を施して線材を得る工程と、酸化物超電導体について焼結体を形成するため、線材に熱処理を施す工程とを備える方法において、塑性加工と焼結体を形成するための熱処理との間に、焼結体を形成するための温度よりも低い温度で線材を熱処理する工程をさらに備えることを特徴とする。この低い温度での熱処理により、焼結体は実質的に形成されない一方、この低い温度での熱処理によって、この熱処理が施されない場合よりも最終的に得られる高温超電導線材の臨界電流密度は増加される。

【0007】従来の方法においては、塑性加工の後、す

3

ぐに焼結の工程が行なわれていた。本発明では、この焼結工程の前に、焼結温度よりも低い温度で線材を予め熱処理しておくことにより、以下により具体的に示すように、最終的に得られる超電導線の臨界電流密度を顕著に向上去させる。臨界電流密度が向上される程度は、製造する線材の構造や製造条件によって異なるが、少ない場合でも1.2倍程度、多い場合では約1.8倍～2.0倍にのぼる。

【0008】本発明の方法は、ビスマス(Bi)系酸化物超電導体を有する線材を形成するため特に有用である。Bi系セラミックス超電導体にかかる線材を形成する場合、本発明の方法は、Bi系酸化物超電導体の2223相を生成することができる元素組成を有し、かつ主としてBi系酸化物超電導体の2212相と非超電導相からなる原料粉末を金属シース内に充填する工程と、原料粉末が充填された金属シースに塑性加工を施してテープ線材を得る工程と、得られたテープ線材に、第1の温度での熱処理を施す工程と、第1の温度で熱処理された線材に、第1の温度よりも高い第2の温度での熱処理を施す工程とを備え、第1の温度は、Bi系酸化物超電導体の2223相およびその焼結体を実質的に生成させない一方、第2の温度は、Bi系酸化物超電導体の2223相およびその焼結体を生成させるものであり、かつ第1の温度での熱処理は、この熱処理を行なわない場合よりも高い臨界電流密度を最終的に得られる線材にもたらすものであることを特徴とする。

【0009】本発明において、第1の熱処理、すなわち、焼結前の熱処理は、好ましくは600℃～800℃の範囲、より好ましくは700℃～800℃の範囲の温度で行なうことができる。600℃より低い温度では、上述したような顕著な臨界電流密度の向上が得られにくくなる。線材の生産効率から見て、好ましい処理時間、たとえば50時間以内に、所望の効果を得たい場合、600～800℃の温度が望ましい。600～800℃の熱処理によって、以下の実施例で示すように、本発明の目的を達成することができる。この温度範囲において、熱処理は、たとえば1～50時間行なうことができる。本発明において、この時間は、線材の生産効率から見て好ましく、かつ600～800℃の温度で臨界電流密度の向上をもたらし得る時間である。

【0010】しかしながら、第1の熱処理の時間は、この範囲に限定されるものではなく、加熱温度や、線材の製造条件によって適宜変えることができる。概して、高い温度を用いれば、本発明の目的を達成するために必要な加熱時間の範囲は小さくなる傾向にあり、低い温度を用いれば、必要な処理時間は長くなる傾向にある。なお、より高い温度が必ずしもよいと言うわけではなく、線材の構造およびその製造条件に応じて、適切な温度および時間を適宜選択することができる。

【0011】本発明において、第1の熱処理は、大気中

4

または減圧下で好ましく行なうことができる。

【0012】本発明において、第1の熱処理の後、酸化物超電導体について焼結体を形成するための第2の熱処理が行なわれる。Bi系酸化物超電導線材を製造する場合、第2の熱処理において、線材中の2212相と非超電導相から2223相のセラミックス超電導体が生成される。第2の熱処理は、たとえば、800℃より高い温度、好ましくは830～860℃、より好ましくは840～850℃の範囲の温度において行なうことができる。

10 第2の熱処理は、大気中、または低酸素雰囲気中ににおいて好ましく行なうことができる。

【0013】第1の熱処理の後、第2の熱処理は、断続的および連続的のいずれにおいて行なってもよい。断続的に第2の熱処理を行なう場合、これらの処理の間に冷却工程を挟むことができる。冷却では、たとえば室温まで冷却することができる。これらの工程を連続的に行なう場合、第1の熱処理が終了した後、そのまま温度を上昇させて第2の熱処理を行なうことができる。より高い臨界電流密度を得る上で、冷却工程を間に挟んだ方が好ましいが、いずれの方法でも、本発明の目的を達成することができる。

【0014】また、良好な超電導特性を得るために、焼結工程の後、さらに塑性加工(圧延)および焼結処理を行なうことが望ましい。塑性加工(圧延)およびその後の焼結処理は、複数回繰返すことができる。この場合、第1の熱処理は、臨界電流密度を向上させるため、最初の焼結工程の前に1回行なえばよい。しかし、本発明において、焼結温度より低い温度での処理は、1回に限定されるものではなく、複数回行なってもよい。この場合30 も、低い温度での熱処理は必ず焼結工程の前に行なわれる。

【0015】本発明において、塑性加工は、伸線加工および圧延加工を含む。また、本発明において用いられる金属シースには、銀または銀合金等の貴金属または貴金属合金からなるシースが好ましく用いられる。また、本発明は、ビスマス系の他、イットリウム系およびタリウム系などの酸化物超電導材料について線材を形成するため適用することができる。以下の実施例に示すように、本発明によれば、臨界電流密度が30,000A/cm²を超える超電導線材を容易に製造することができる。

【0016】

【作用】 Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 1.8 : 0.4 : 2.0 : 2.2 : 3.0 の組成を有するように、酸化物および炭酸塩を混合し、混合物を熱処理することにより焼結させた後、粉碎を行なって、主に2212相と非超電導相からなる粉末を準備した。次に、この粉末を、外径12.0mm、内径10.0mmの銀パイプに充填した後、伸線加工および圧延加工を施してテープ線材を作製した。得られたテープ線材の内部の粉末について、X線回折測定を行なった結果、図1に示すようなチ

5

ヤートが得られた。得られたチャートがブロードになっていることから、充填された粉末に対して塑性加工が何らかの影響を与え、粉末の非晶質化をもたらしたのではないかと考えられた。

【0017】一方、圧延加工の後得られた線材について、本発明に従い、焼結体が形成されない条件、たとえば600～800°Cの温度で線材を加熱した。次いで、線材の内部の粉末について、X線回折測定を行なった結果、図2に示すようなチャートが得られた。チャートでは、図1に見られるようなブロードなピークはなくなっている。したがって、熱処理により、たとえば非晶質が結晶質に移行し、塑性加工においてもたらされた影響が取除かれたのではないかと考えられた。そして、以下の実施例で示すように、低い温度での熱処理を行なった後、焼結温度で熱処理した線材は、低い温度で熱処理を行なわずに焼結を行なった線材よりも、高い臨界電流密度を有することが明らかになった。

【0018】これらのこととは、ビスマス系超電導体を用いた線材の実験において明らかにされたが、焼結処理前の低い温度での熱処理は、他の酸化物超電導体系および他の条件下においても、塑性加工によりもたらされた線材への悪影響を取り除くことができ、その結果、最終的に高い臨界電流密度を有する線材をもたらすことができるものと考えられた。

【0019】

【実施例】

10

6

*実施例1

Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 1.8 : 0.4 : 2.0 : 2.2 : 3.0の組成を持つように、酸化物および炭酸塩を混合し、混合物を熱処理により焼結させた後、粉碎を行なって、主に2212相と非超電導相からなる粉末を準備した。次に、この粉末を、外径12.0mm、内径10.0mmの銀パイプに充填した後、伸線加工および圧延加工を施してテープ線材を作製した。このテープ線材から長さ10cmの線材を6本切出し、それ

それを以下に示す条件で熱処理した。

【0020】試料1：600°C×10時間

試料2：650°C×10時間

試料3：700°C×10時間

試料4：750°C×10時間

試料5：800°C×10時間

試料6：室温放置

この後、一度室温まで冷却した後、それぞれの試料を845°C×50時間で焼結し、再び圧延加工を施した後、840°C×50時間で焼結を行なった。得られたそれぞれの線材の臨界電流および臨界電流密度を測定した。なお、試料6：室温放置は、圧延加工の後、本発明に従う低温での熱処理を行なわずに焼結処理を行なったサンプルと見なすことができる。結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

20

20

この後、一度室温まで冷却した後、それぞれの試料を845°C×50時間で焼結し、再び圧延加工を施した後、840°C×50時間で焼結を行なった。得られたそれぞれの線材の臨界電流および臨界電流密度を測定した。なお、試料6：室温放置は、圧延加工の後、本発明に従う低温での熱処理を行なわずに焼結処理を行なったサンプルと見なすことができる。結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

試料No.	臨界電流(A)	臨界電流密度(A/cm ²)
1	24	24,000
2	26	26,000
3	28	28,000
4	30	30,000
5	30	30,000
6	20	20,000

以上の結果をグラフにプロットすると図3のとおりとなる。中間熱処理の温度が600°Cから上昇していくに従い、最終的に得られる線材の臨界電流密度は増加していく、750°Cでその効果は飽和に達すると見られる。800°Cにおいても同様に臨界電流密度は向上する一方、塑性加工後、中間熱処理を施さずに焼結を行なえば、得られる臨界電流密度は低くなる。また、中間熱処理の温度が600°Cを下回ると、顕著な効果（臨界電流密度の顕著な上昇）が得られなくなると考えられる。

【0022】以上の結果より、本発明に従えば、より高い臨界電流密度を有する線材が得られることが明らかになった。

【0023】実施例2

実施例1と同様に粉末を作製し、銀パイプに充填した後、伸線加工を行なった。伸線加工の後線材を切断して

61本の線材を得、これらを束ねて外径12.0mm、内径10.0mmの銀パイプに詰め、これに再び伸線加工および圧延加工を施した。以上の工程により、長さ100mの多芯テープ線材を3本作製した。得られた線材のうち2本を、それぞれ700°C×20時間（試料7）、760°C×20時間（試料8）の条件でそれぞれ熱処理した。次いで、冷却せずにそのまま昇温し、845°C×50時間の条件で焼結を行なった。その後、それぞれについて圧延加工を施した後、840°C×50時間で焼結を行なった。残りの線材1本（試料9）は、845°C×50時間で焼結を行なった後、圧延加工を施し、次いで840°C×50時間で焼結を施した。それぞれの試料に対して、臨界電流および臨界電流密度の測定を行なった。その結果を表2に示す。

50 【0024】

【表2】

試料No.	臨界電流(A)	臨界電流密度(A/cm ²)
7	1.9	17,300
8	2.3	21,000
9	1.5	13,600

以上の結果より、本発明に従えば、より高い臨界電流密度を有する線材を製造できることが明らかとなった。

【0025】実施例3

Bi:Pb:Sr:Ca:Cu = 1.82:0.31:1.89:1.99:3.02の組成を持つように、酸化物および炭酸塩を混合し、熱処理により焼結させた後、粉碎を行なって、主に2212相と非超電導相からなる粉末を準備した。次に、この粉末を、外径12.0 mm、内径10.0 mmの銀パイプに充填した後、伸線加工および圧延加工を施してテープ線材を作製した。得られたテープ線材から長さ10 cmの線材を6本切出

し、それぞれを以下に示す条件で熱処理した。*

* 【0026】試料10および11:700°C×10時間、真空1 Torr

10 試料12および13:760°C×10時間、大気

試料14および15:室温放置

この後、一度室温まで冷却した。次いでそれぞれの試料を845°C×50時間で焼結し、再び圧延加工を施した後、840°C×50時間で焼結を行なった。得られたそれぞれの試料について臨界電流および臨界電流密度の測定を行なった。その結果を表3に示す。

【0027】

【表3】

試料No.	臨界電流(A)	臨界電流密度(A/cm ²)
10	3.5	38,800
11	3.4	37,800
12	2.8	31,100
13	2.7	30,000
14	2.0	22,000
15	2.1	28,300

以上の結果から、本発明に従えば、より高い臨界電流密度を有する線材が得られることが明らかとなり、また、真空および大気のいずれにおいて熱処理を行なっても、本発明の目的を達成できることが明らかとなった。

【0028】

【発明の効果】以上説明してきたとおり、本発明に従えば、より臨界電流密度の高い、超電導特性の優れた酸化物高温超電導線材を製造することができる。

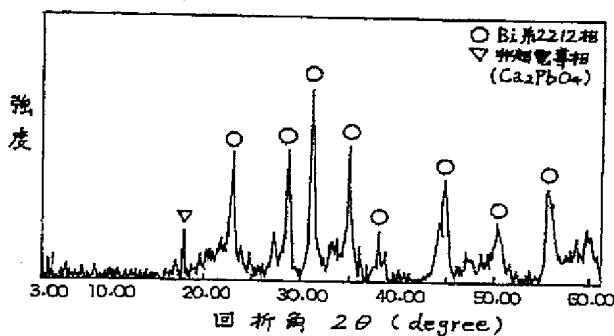
【図面の簡単な説明】

30 【図1】本発明に従う熱処理を施す前の線材について、X線回折測定を行なった結果を示す図である。

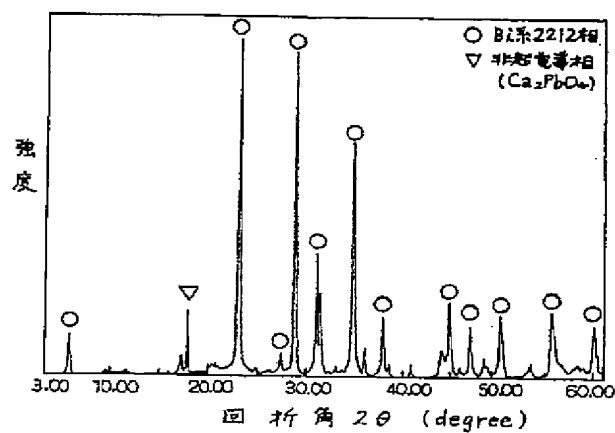
【図2】本発明に従って熱処理を施した直後の線材について、X線回折測定を行なった結果を示す図である。

【図3】実施例1において得られた試料に関し、熱処理温度と線材の臨界電流密度との関係を示す図である。

【図1】



【図2】



【図3】

